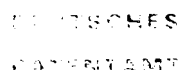


<p>90-336384/45 A17 E19 H06 J04 (H04) CHEM 05.05.89 HULS AG *EP -395-857-A 05.05.89-DE-914817 (07.11.90) C07c-02/12 C07c-07/13 <b>Oligomerisation of olefin(s) contained in hydrocarbon stream - using nickel contg. catalyst after preliminary treatment of the stream over molecular sieve to remove catalyst poisons</b> C90-145931 R(AT BE DE ES FR GB IT NL SE)</p>	<p>A(2-A6, 4-E2B, 4-G1A, 8-P8, 10-B8) E(10-J2C1) H(6-D) J(1-E3C, 4-E1) N(2-C, 2-F2, 6-B)</p>
<p>A process for oligomerisation of 2-8 C olefins or their mixts. contained in a hydrocarbon mixt. comprises first passing the hydrocarbon mixt. over a molecular sieve with a pore dia. of greater than 4 to 15 Å and then carrying out the oligomerisation with a Ni-contg. catalyst at temps. of 0 - 200°C and a pressure of 1 - 70 bar abs.</p> <p><b>USE/ADVANTAGE</b> The molecular sieve treatment of the hydrocarbon stream removes components which poison the catalyst and thus greatly increases the useful life of the Ni-contg. oligomerisation catalyst so as to make the oligomerisation economically viable on a technical scale. The oligomerisation prods. are useful eg as diesel fuel additives and starting materials for the prodn. of PVC plasticisers and detergents.</p>	<p><b>SPECIFICALLY CLAIMED</b> Pref. water, alcohols, N cpds., S cpds. and halogen cpds. are essentially removed from the hydrocarbon stream prior to the molecular sieve treatment. Pref. the molecular sieve treatment is carried out at a temp. of 0-200°C and a press. of 1-200 bar abs. Pref. polyunsaturated hydrocarbons (alkynes, butadiene, etc) are removed from the hydrocarbon stream to a residual content of less than 5 ppm prior to oligomerisation, eg by selective hydrogenation. The olefins in the initial hydrocarbon stream are pref. oligomerised using a heterogeneous Ni-contg. catalyst, esp. a Ni-, Si- and Al-contg. solid catalyst bed.</p> <p><b>EXAMPLE</b> A 15 wt.% soln. of ethylene in n-butane was passed at room temp. over an adsorption bed consisting of a molecular sieve with a pore dia. of 3 Angstroms at a LHSV of 5 l soln./l adsorbent.h and subsequently residual traces of acetylene were removed by selective hydrogenation over a catalyst based on 0.5 wt.% Pd on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at a WHSV of 20 h power -1. The pretreated soln. was passed at 25°C and a press. of 50 bar abs. over a molecular sieve type 13 X (RTM EP-395857-A.</p>

Bayer) with a pore dia. of 9 Angstroms at a WHSV of 5. h power -1. The prepared soln. was oligomerised over a Ni-exchanged montmorillonite catalyst at 70°C, a press. of 50 bar and a WHSV of 4. h power -1. Ethylene conversion remained unchanged at more than 99 % over a period of 1 week. (8pp513SLDwgNo0/0).  
(G)ISR: EP-281208 FR2556715 DD-152331 EP-229994 GB2154603 US3816975 US2828347 DE3611853 US2906790.

EP-395857-A



Antenzeichern	0 39 14 897 3
Anmeldetag	5 5 89
Offenlegungstag	8 11 90

(5) 007 C 2/24  
007 C 5/80  
007 C 7/10  
010 G 35/06  
010 C 25/03  
// BC15 20/18 23/74

3914817A

Nierlich, Fran. Dr., Naumelsstr., Joachim, Dr., 4370  
Marl, DE, Windt, Thomas, Dr., 4358 Haltern, DE,  
Droste, Wilhelm, Dr., Obenaus, Fritz, Dr., 4370 Marl,  
DE

Die wesentlichen Merkmale der Objektivierung von Katalysatoraktivität sind: Halten des Wirkungsgrads, Erhaltung der Katalysator-Lebensdauer auf, so daß die Katalysator-Regenerationsverfahren über großtechnische Maßstäbe hinaus führen. Eine neue Verfahren soll sich durch eine große Flexibilität des Katalysators auszeichnen. Ein Katalysator, der in einem Gemisch wird vor der Oxydation durch ein Molekularsieb mit einem Porenmaß von 4 bis 5 Ångström bis 15 Ångström (1 Ångström =  $10^{-10}$  m) von Oxydationsgemisch mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 70 bar abs.

Die Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Gemische insbesondere Olefine mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen aus Raffineriegründen in Verfügung und stellen deshalb wichtige Rohstoffe für die gesamte Petrochemie dar. Sie haben eine Mischung von Alkylen, Propylen und Buten, oder Mischungen derselben zahlreiche Anwendungen gefunden.

Aber nicht nur durch Säurekatalyse hergestellten, zweiten Oligomeren von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen haben große technische Bedeutung erlangt. So wird bereits seit Jahrzehnten die Herstellung von Polymeren aus C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinmischungen praktiziert und verschiedene daraus isolierte Fraktionen werden industriell genutzt, wie z.B. PVC-Weichmacher oder Dämmungen verwendet.

Es ist bekannt, daß aus Polymeren Fraktionen isoliert werden können, die chemischen Produkte sind, die aus Kohlenwasserstoff-Oligomeren erzeugen, wie z.B. solche Detergentien oder Detergentien biologisch besser abbaubar, oder solche PVC-Weichmacher u. a. niedriger Viskosität und verbesserte Tieftemperatureigenschaften, oder leicht verflüchtbarem Dampfdruck, oder auch Weichmacher für Oligomere mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Olefinmischungen, eignen sich zur Herstellung von Dieselkraftstoffkomponente. Die Erfindung zielt darauf ab, die ihre Kraftstoffverwertung zu verbessern und Kohlenwasserstoffe von grobem Molekulargewicht zu Oligomeren aus niedrigeren Molekulargewichten zu wandeln. Umsetzung derselben bei Temperaturen von 0 bis 200°C und Drücken von ca. 1 bis 70 bar, wie auch homogenen als auch heterogenen Katalysatoren, die die aktive Komponente überwiegend Nickel enthalten. Es sind aber auch andere katalytisch aktive Metalle wie z.B. Ruthenium (G. Braca, G. Silvana, *Chimica Industriale* 56 (1974), 110-116), Palladium (US-PS 3.844.944) und Kupfer, Kobalt, Eisen, Chrom und Titan gemäß GB-PS 8.24.002 bekannt. Technische Bedeutung haben allerdings nur die nickelhaltigen Katalysatoren erlangt.

US-PS 28.58.413 offenbart als homogenen Katalysator ein System aus dem Nickel-II-Salz der Olefinsäure, Triäthylamintrichlorid und einer freien Fettsäure besteht. Ein Katalysatorsystem dieser Art wird auch in mehreren anderen homogenen katalysierten Verfahren von technischer Bedeutung zur Olefinoligomerisierung (DE-PS 2.779.711, *Angewandte Chemie international* 1975, 375-378) eingesetzt.

Homogen katalysierte Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind wegen der technisch aufwendigen Abtrennung der Katalysatorsysteme sehr kostenintensiv und erfordern darüber hinaus eine nicht-einfache Entsorgung der zwangsweise anfallenden Abfallprodukte, da bei der Verfrachtung der Katalysatoren entsteht.

Neben homogenen Katalysatoren sind auch zahlreiche heterogene Katalysatoren auf Basis Nickel und Silber beschrieben, die oftmals zusätzlich noch Aluminium enthalten und auf unterschiedlichste Weise regeneriert werden.

stellt werden. DD-PS 1.60.037 offenbart beispielsweise die Herstellung eines Ni/Al-Fällungskatalysators auf SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial. Andere Katalysatoren werden erhalten, indem man die an der Trägoberfläche befindlichen positiv geladenen Teilchen, wie Protonen, oder Natriumionen, gegen Nickelionen austauscht. Dabei kommen unterschiedlichste Trägermaterialien zum Einsatz, z.B. gemäß R. Espinoza et. al.; *Appl. Cat.* 31 (1987), S. 259-266, amorphes Aluminiumsilikat, gemäß DE-PS 20.29.624 kristallines Aluminiumsilikat, gemäß NL-PS 85.00.459 Zeolithe vom ZSM-Typ, gemäß DE-PS 23.47.235 ein X-Zeolith, gemäß A. Barth et. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985), 207-214, X- und Y-Zeolithe und gemäß EP-A 02.33.302 ein Mordenit.

Es ist bekannt, daß nickelhaltige Katalysatoren empfindlich auf die verschiedensten Katalysatorgifte reagieren. Solche Katalysatorgifte sind u. a. mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Propin oder Butadien, Halogenverbindungen, Sauerstoffverbindungen, wie z.B. Wasser oder Alkohole, Schwefelverbindungen, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kohlenoxisulfid, Thioalkohole und Thioether sowie Stickstoffverbindungen, wie z.B. Amine, die im FCC C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstrom (FCC ist die Abkürzung für Fluid Cat. Cracker) enthalten sind, oder Spuren an Butadienextraktionsmitteln wie z.B. Acetonitril oder N-Methylpyrrolidon im S<sub>1</sub>-Raffinat I (SC ist die Abkürzung für Steam Cracker).

Die Wirkungsweise dieser Katalysatorgifte ist hingegen nicht genau bekannt, man vermutet aber, daß sie auf eine stärkere Adsorption derselben als die der zu oligomerisierenden Olefine an den katalytisch aktiven Zentren zurückzuführen ist. Durch die Anwesenheit solcher Katalysatorgifte in den zu oligomerisierenden Olefinen nimmt die Katalysatoraktivität im Laufe der Zeit ab.

So sind aus dem Stand der Technik Verfahren bekannt, um verschiedene Verbindungen aus einem Kohlenwasserstoff-Gemisch zu entfernen: Polyene werden gemäß DE-PS 20.57.769 vor der Oligomerisierung bevorzugt bis zu 75% zu den entsprechenden Monoolefinen katalytisch hydriert. US-PS 41.53.538 lehrt, daß der Dioxolengehalt nach katalytischer Hydrierung unter 1 Gew.-% liegen soll.

Da die nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysatoren im allgemeinen auch hydrieraktiv sind, kann man gemäß EP-PS 00.91.232 die Diolefine durch Überleiten des mit Wasserstoff gesättigten Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über den Oligomerisierungskatalysator in die entsprechenden Olefine überführen.

Im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch gelöstes Wasser kann gemäß US-PS 41.53.638 durch übliche Trocknungsmittel wie z.B. ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström oder aktivierten Bauxit auf Restgehalte von weniger als 10 Gew.-ppm entfernt werden. Andere höher-siedende Sauerstoffverbindungen werden gemäß DE-PS 20.57.261 bei der Destillation des Kohlenwasserstoff-Gemisches als Sumpfprodukt abgezogen.

Schwefelverbindungen können durch eine Alkali- und Stickstoffverbindungen durch eine Wasserwasche entfernt werden, wobei gemäß US-PS 41.53.638 bevorzugt Kohlenwasserstoff-Gemische mit Restgehalten von weniger als 1 Gew.-ppm Schwefel und 0,3 Gew.-ppm Stickstoff zur Oligomerisierung eingesetzt werden.

Die Verfahren gemäß dem Stand der Technik eignen sich aber nur zur groben Enttierung solcher Verbindungen.

Es enthält beispielsweise ein in Raffinerien anfallen-

Präparat Propan-Gemisch (ca. 75 Gew.-% Propan, ca. 25 Gew.-% Propen) auch noch nach Entschwefelung gemäß dem Stand der Technik hochsiedende Schwefelverbindungen wie z. B. Dimethylsulfid (Kp. 38°C) oder Dimethyläther (Kp. 109°C) in Konzentrationen von ca. 0,5 Gew.-%. Diese Mengen an Schwefelverbindungen reichen aber bereits um die Leistungsfähigkeit des Oligomerisierungskatalysators bis zur völligen Inaktivierung zu vermindern.

Des Weiteren: Beispielsweise die Kohlenwasserstoffgemische gemäß der nach ihrer vorherigen Destillation nach Entfernung der hochsiedenden Sauerstoffverbindungen mit Methyl-tert-butylether, tert-Butylalkohol oder Äthern mit anschließender Abspaltung durch aufgeschütteltes Wasserstoff-Schüttel, wie z. B. Pyrolysebenzen.

Die Katalysatorgifte, aber schon im Säuren wirksam, sind reichen zu ihrer Entfernung aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch für die Oligomerisierung von Olefinen die oben erwähnten Grobreinigungs-Verfahren gemäß dem Stand der Technik nicht aus. Aus diesem Grunde haben sich in der Praxis die katalytischen Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, insbesondere die katalytischen Verfahren, wegen zu geringen Ertrags und der sehr komplizierten Nacharbeiten, die sich aus der Reinigung der Katalysatoren ergeben, nicht durchsetzen können.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu erfinden, welches zur Oligomerisierung von Olefinen zu Kohlenwasserstoffen, in welchem etwaige Katalysatorgifte, ausgehend aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch, vor der Oligomerisierung entfernt werden, so daß der Katalysator eine gute Startleistung zeigt.

Die Lösung dieser Aufgabe liegt darin, daß die Olefine, die dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch mit einem Porendurchmesser von 2 bis 8 Ångström, wie z. B. Kohlenwasserstoff-Gemisch, die im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an dem Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C, z. B. 20°C, bei einem Druck von 1 bis 70 bar, ab das Gasgemisch geleitet wird, so daß die Olefine an das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb, mit einem Porendurchmesser von 2 bis 8 Ångström, geleitet werden.

Der Stand der vorerwähnten Erfindung ist daher ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Ångströmporen in Olefinen-Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an dem Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C, z. B. 20°C, bei einem Druck von 1 bis 70 bar, ab das Gasgemisch geleitet wird, so daß die Olefine an das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb, mit einem Porendurchmesser von 2 bis 8 Ångström, geleitet werden.

Die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch können sowohl an einem homogenen als auch an einem heterogenen, mehrwertigen Katalysator oligomerisiert werden. Bevorzugt werden sie an einem heterogenen, mehrwertigen Katalysator, besonders bevorzugt an einem heterogenen, mehrwertigen Katalysator, der als Katalysator festgelegt ist, oligomerisiert.

Des Weiteren können die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch in der Flüssigphase, Gasflüssigphase oder in der Gasphase oligomerisiert werden. Bevorzugt werden sie in der Flüssigphase oligomerisiert.

Es können als Molekularsiebe sowohl kristalline, natürliche, Kationenaustausicher, wie z. B. Schichtgittersilikate, als auch synthetische, erfindungsgemäß eingesetzte, Kationen.

Geignet für das erfindungsgemäß Verfahren sind

auch kommerzielle Molekularsiebe, wie z. B. Typen der Firmen Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte oder Mobil. Diese Molekularsiebe können z. B. Zeolithe vom A-, X- und Y-Typ sein.

Des Weiteren sind auch synthetische Molekularsiebe geeignet, die neben Silium und Aluminium als Hauptbestandteile noch andere Atome als Nebelbestandteile aufweisen. Diese können z. B. durch einen Ionenaustausch mit den austauschbaren Kationen in den Zeolithen eingebaut werden. Beispielsweise hier angegeben der Austausch mit seltenen Erden, wie z. B. Gallium, Indium oder Lanthan, oder mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink oder Silber.

Darüber hinaus können auch synthetische Zeolithe, in welche andere Atome wie z. B. Bor, oder Phosphor, oder durch Kopräzipitation in das Gitter mit eingebaut sind, erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Der Konzentration der zu erfähernden Katalysatorgifte kommt zwar keine prinzipielle, wohl aber eine wirtschaftliche Bedeutung zu, denn deren Konzentration bestimmt das benötigte Volumen an erfindungsgemäß eingesetztem Molekularsieb pro Zeiteinheit. Im Normalfall wird es günstiger sein, mit Mitteln gemäß dem Stand der Technik Katalysatorgifte mit Gehalten bis zu etwa 1.000 Gew.-% zu reduzieren, als sie als Katalysatorgifte abgetrennt als Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch, aber das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb zu leiten. Aus diesem Grunde werden bevorzugt aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten derselben aber das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 8 Ångström bis 15 Ångström in wesentlichen Werten, A-Kohlenstoff, Schwefel und Halogenverbindungen entfernt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu erfinden, welches die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten derselben aber das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 8 Ångström bis 15 Ångström in wesentlichen Werten, A-Kohlenstoff, Schwefel und Halogenverbindungen entfernt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu erfinden, welches die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten derselben aber das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 8 Ångström bis 15 Ångström in wesentlichen Werten, A-Kohlenstoff, Schwefel und Halogenverbindungen entfernt werden.

Bevorzugt werden sie aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung, z. B. gemäß EP-PS 81 041 und DE-PS 15 68 542, entfernt, bevorzugt durch eine selektive Hydrierung, bis auf einen Restgehalt von ca. 5 Gew.-%.

Die Entfernung der mehrfach eingesetzten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch kann sowohl vor dem Überleiten derselben über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb, als auch nachher erfolgen.

Quantitative Angaben über den Abtrennungsgrad der Katalysatorgifte aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch am erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsieb sind sehr schwierig zu treffen, weil die Natur der Katalysatorgifte oft nicht bekannt ist.

Bevorzugt leitet man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-

Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 7 bis 13 Ångström.

Manchmal kann es aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft sein, zwei oder mehrere erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsiebe hintereinanderschalten. Man kann also auch das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Molekularsiebe mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leiten.

Das Überleiten des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase sowie in der Gasflüssiggemischphase erfolgen. Es werden Raumgeschwindigkeiten (WHSV = weight hourly space velocity) von 0,05 bis 100 l/h bevorzugt und von 1 bis 40 l/h besonders bevorzugt.

Man leitet das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb bevorzugt bei Drücken von 1 bis 200 bar abs., besonders bevorzugt bei Drücken von 1 bis 50 bar abs. und bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 160°C.

Die Strömungsrichtung des Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisches über das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb ist frei wählbar, bevorzugt von unten nach oben.

In der Regel bleibt die Schutzwirkung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebs für den nachgeschalteten Oligomerisierungskatalysator für lange Zeit erhalten. Beobachtet man aber nach einer gewissen Zeit einen Durchbruch der Katalysatorgifte durch das erfindungsgemäß eingesetzte Molekularsieb, immer spätestens erkennbar an einem gewissen Rückgang des Olefinumsatzes, so kann man auf ein Reserve-Molekularsieb umschalten und kann zwischenzeitlich das erschöpfte regenerieren.

Die Häufigkeit der Regenerierung des erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebes hängt u. a. von der Größe der Molekularsiebbetten, den Betriebstemperaturen sowie der Konzentration der Katalysatorgifte ab.

Man kann die erfindungsgemäß eingesetzten Molekularsiebe nach bekannter Weise regenerieren, z. B. mit einem inerten Regenerationsgas, wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, oder einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Methan oder n-Butan, bei Temperaturen von etwa 160 bis 250°C.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Es wird eine 15gew.-%ige Lösung von Ethylen in n-Butan hergestellt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur über ein Adsorptionsbett, bestehend aus einem Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström, mit einer LHSV von 5 l Lösung/l Adsorbens x h geleitet, und anschließend wird das noch in Spuren vorhandene Acetylen an einem Katalysator auf Basis von 0,5 Gew.-% Pd an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer WHSV von 20 h<sup>-1</sup> selektiv hydriert.

Dann wird die so vorbehandelte Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 50 bar abs. über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 9 Ångström) mit einer WHSV von 4 x h<sup>-1</sup> geleitet. Irgendwelche Katalysatorgifte las-

sen sich weder vor noch nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer AG nachweisen. Die so aufbereitete Lösung wird nun bei einer Temperatur von 70°C, einem Druck von 50 bar und einer WHSV von 4 x h<sup>-1</sup> an einem nickelausgetauschten Montmorillonit (Montmorillonit der Firma Fluka AG, Darstellung: J. R. Sohn, H. B. Park, J. kor. chem. Soc. 26(5), S. 282 ff., 1982) oligomerisiert. Der Ethylenumsatz beträgt über eine Woche unverändert 99%.

#### Vergleichsbeispiel 1

Die Ethylenoligomerisierung erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch unter Verzicht auf das Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Bayer. Pro Tag sinkt der Ethylenumsatz um etwa 0,5% und beträgt nach einer Woche nur mehr 95,5%.

#### Beispiel 2

Raffineriepropen mit einem Gehalt von etwa 75 Gew.-% Propen, in dem sich 0,45 Gew.-ppm Schwefel nachweisen lassen, wird analog zu Beispiel 1 aufbereitet und anschließend oligomerisiert, jedoch wird das Raffineriepropen vor der Oligomerisierung über einen mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen mit einem Gehalt von 4,5 Gew.-% Cu (Porendurchmesser 8 Ångström vor dem Austausch mit Kupfer), bei einer Temperatur von 120°C, einem Druck von 50 bar abs. und mit einer WHSV von 0,75 x h<sup>-1</sup> geleitet. Nach Passieren dieses Cu-Zeolithen beträgt der Schwefelgehalt des Raffineriepropens nur mehr 7 Gew.-ppb. Zur Oligomerisierung dient ein Nickel-Aluminium-Siliziumoxid-Katalysator mit 15,3 Gew.-% NiO, 9,3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 75,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, der gemäß DE-PS 20 51 402 durch Ko-precipitation von Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Natriumsilikat in Gegenwart von kolloidalem Aluminiumoxid hergestellt wurde. Bei einer WHSV von 5 x h<sup>-1</sup>, einem Druck von 50 bar abs. und einer Temperatur von 60°C beträgt der Propenumsatz 53,5%, der auch noch nach vier Wochen mit 53,0% de facto unverändert ist.

#### Vergleichsbeispiel 2

Raffineriepropen wird analog zu Beispiel 2 aufbereitet und oligomerisiert, allerdings ohne den mit Kupfer ausgetauschten X-Zeolithen. Nach nur einwöchiger Betriebsdauer ist der Propenumsatz auf 21,5% abgefallen.

#### Beispiel 3

Aus einem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff-Schnitt aus einer MTB-Anlage mit 75 Gew.-% an n-Butenen wird Isobutan destillativ abgetrennt. Gleichzeitig damit wird jede Restfruchte sowie der gesamte Gehalt an Methanol und Dimethylether über Kopf abgezogen. Das im Sumpf anfallende n-Butenkonzentrat mit einem Gehalt von 79 Gew.-% n-Buten, 0,05 Gew.-% Isobuten und 0,7 Gew.-ppm tert.-Butylalkohol und 1,1 Gew.-ppm Methyl-tert.-Butylether wird analog zu Beispiel 1 selektiv hydriert, über ein Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide (Porendurchmesser 10 Ångström) bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 6 h<sup>-1</sup> geleitet und anschließend bei einer Temperatur von 140°C, einem Druck von 20 bar abs. und einer WHSV von 6 x l/h oligomerisiert. Nach dem Molekularsieb vom Typ 13 X der Firma Union Carbide beträgt der Gehalt an tert.-Butylalkohol 40

- 90 Gew.-ppb und der an Methyl-tert-butylether 40 Gew.-ppb.

Der zur Oligomerisierung eingesetzte Katalysator wird wie folgt hergestellt:

- 500 g eines Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Bayer AG werden mit 1 l einer 1 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 80°C gehalten und gelegentlich geschüttelt. Danach wird die Lösung abdekantiert und der Katalysator 12 Stunden bei einer Temperatur von 120°C gemischt und anschließend für 48 Stunden bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 18 Gew.-% Nickel.

Die Buten-Umsatz beträgt nach einer Einlaufphase 24,4% und bleibt auch nach weiteren 14 Tagen unverändert.

#### Vergleichsbeispiel 3

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 3 durchgeführt, aber anstelle des Molekularsiebes vom Typ 13 X der Firma Bayer AG wird ein Molekularsieb vom Typ 4 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 4 Ångström) verwendet. Der anfänglich gleiche Buten-Umsatz sinkt nach 14 Tagen auf 20% abgefallen.

#### Beispiel 4

Ein Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch, bestehend aus einem Gehalt von 8,59 Gew.-% an n-Butenen und 9,08 Gew.-ppm Dimethylamin zugemischt. Die Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch wird über ein Molekularsieb vom Typ 5 X der Firma Bayer AG (Porendurchmesser 5 Ångström) geleitet, das bei einer Temperatur von 100°C im Gleichgewicht ist, und einer WHSV von 10 l/h geleitet. Das Gemisch wird durch das Molekularsieb geleitet und anschließend der Oligomerisierung mit dem Katalysator bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 5 bar abs. in dem folgendermaßen hergestellten Reaktor.

Der Reaktor besteht aus einem der Firma Ventron, Karlsruhe, Werkstoff 1.8 mit einer 1 molaren Nickelnitratlösung überschichtet und bei einer Temperatur von 70°C 48 Stunden lang gehalten. Danach wird die Lösung abdekantiert und der Reaktor anschließend mit heißem Wasser extrahiert. Nach 24 Stunden lang mit heißem Wasser extrahiert wird der Reaktor bei einer Temperatur von 350°C unter Stickstoffatmosphäre kalibriert. Der fertige Oligomerisierungskatalysator enthält 4,9 Gew.-% Nickel.

Der Buten-Umsatz beträgt nach einer dreitägigen Einlaufphase 29,4% und ist nach drei Wochen mit 29,0% noch unverändert.

#### Vergleichsbeispiel 4

Die Oligomerisierung wird gemäß Beispiel 4 wieder durchgeführt, ohne die vorerwähnte Abtrennung des Dimethylamins vom Molekularsieb vom Typ 5 X der Firma Bayer AG. Der Buten-Umsatz geht kontinuierlich zurück und beträgt nach drei Tagen 27% und nach einer Woche 25,2%.

#### Beispiel 5

Die Einsatz-Kohlenwasserstoff-Fraktion mit einem Ge-

halt von 99,5 Gew.-% an Olefinen enthält darüber hinaus noch 400 Gew.-ppm mehrfach ungesättigte Olefine und 1 Gew.-ppm Schwefel. Sie wird selektiv hydriert und anschließend über ein zinkausgetauschtes Molekularsieb mit einem Gehalt an 2 Gew.-% Zink bei einer Temperatur von 20°C, einem Druck von 50 bar abs. und einer WHSV von 1 l/h geleitet. Das zinkausgetauschte Molekularsieb erhält man durch Ionenaustausch des Schichtgittersilikates vom Typ K 10 der Firma Sudechemie (Porendurchmesser 13 Ångström) in der sich keine mehrfach ungesättigten Olefine, wohl aber noch 43 Gew.-ppb Schwefel nachweisen lassen, wird bei einer Temperatur von 100°C, einem Druck von 5 bar abs. und einer WHSV von 1 l/h oligomerisiert. Die Herstellung des hierbei verwendeten Oligomerisierungskatalysators erfolgt analog zu Beispiel 3, nur mit dem Unterschied, daß der Katalysator vor seinem Trocknen 24 Stunden lang mit heißem Wasser extrahiert wird. Der Nickelgehalt des fertigen Oligomerisierungskatalysators beträgt 5,5 Gew.-%.

Nach einer Einlaufzeit von 3 Tagen beträgt der Olefin-Umsatz 24,4% und ist noch nach drei Wochen unverändert.

#### Vergleichsbeispiel 5

Die Oligomerisierung wird analog zu Beispiel 5 wiederholt, allerdings ohne vorheriges Überleiten der Einsatz-Kohlenwasserstoff-Fraktion über das zinkausgetauschte Molekularsieb. Der Buten-Umsatz beträgt nach drei Tagen nur noch 17% und ist nach drei Wochen auf Null zurückgegangen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen, die in einem Kohlenwasserstoff-Gemisch enthalten sind, an einem nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 70 bar abs., dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström leitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor dem Überleiten desselben über das Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von größer als 4 Ångström bis 15 Ångström im wesentlichen Wasser, Alkohole, Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen entfernt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem heterogenen nickelhaltigen Katalysator oligomerisiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch an einem nickel-, silber-, und aluminiumhaltigen Katalysator festbett oligomerisiert werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Olefine im Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch in der Flüssigphase oligomerisiert werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwas-

serstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Drücken von 1 bis 200 bar abs. leitet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung über das Molekularsieb bei Temperaturen von 0 bis 200°C leitet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch vor der Oligomerisierung entfernt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung entfernt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Einsatz-Kohlenwasserstoff-Gemisch durch eine selektive Hydrierung bis auf einen Restgehalt von unter 5 Gew.-ppm entfernt werden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65